

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-107583

(43)Date of publication of application : 19.04.1990

---

(51)Int.Cl. C04B 41/64

---

(21)Application number : 63-257101 (71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 14.10.1988 (72)Inventor : NISHIHARA AKIRA  
YAMASHITA YUKIYA  
HAYASHI TOSHIHARU

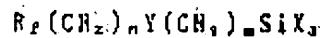
---

## (54) BUILDING MATERIAL SUBJECTED TO WATER AND OIL REPELLING TREATMENT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve weather and water resistances, contamination and frost damage resistances and antimold property by carrying out treatment with a specified water and oil repellent.

CONSTITUTION: The surfaces of building materials such as a cement-based joint mixture, an ALC board, a slate, a calcium silicate board, a cement-based molded body, cement mortar and a concrete base are coated with a soln. contg. a fluorine-contg. silane compd. represented by the formula [where Rf is 1-20C perfluoroalkyl, etch of n and m is 0-3, Y is -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -NR-, -CO<sub>2</sub>-, -CONR-, -S-, -SO<sub>3</sub>- or -SO<sub>2</sub>NR- (R is H or 1-8C alkyl) and X is Cl, Br, OCH<sub>3</sub> or OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] as a water and oil repellent to adhere the repellent by 0.001-20wt.%.



## ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-107583

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 04 B 41/64識別記号  
厅内整理番号  
6359-4G

④公開 平成2年(1990)4月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

## ⑥発明の名称 漆水撥油処理建築材料

⑦特 願 昭63-257101  
⑧出 願 昭63(1988)10月14日

⑨発明者 西 原 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑩発明者 山 下 行 也 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑪発明者 林 年 治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑫出願人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

⑬代理人 弁理士 松井 政広 外1名

## 明細書

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は含フッ素シラン化合物からなる漆水撥油剤で処理された耐候性、耐汚染性、耐水性、耐酸性等耐久性及び防カビ性に優れた建築用材料に関する。さらに詳しくは、漆水撥油性のセメント系目地材、ALC板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、スレート板、セメント系成形体、セメントモルタル、コンクリート下地およびこれらに塗布する塗料に関する。

## 〔従来の技術と問題点〕

一般に建築用下地材、例えばALC板、セメントモルタル面、コンクリート面、スレート板、珪カル板は、吸水率が高く、吸水によりしみ、汚れを生じ易い。特にALC板、スレート板等は吸水により強度が低下するため意匠上あるいは基板保護のため塗装されることが多く未塗装で使用されることは少ない。この塗装面について塗膜の耐久性が不十分であると劣化により、剥離、ふくれ等を生じ、塗膜だけでなく下地の欠け、脱落、脆弱化を

## 1. 発明の名称

漆水撥油処理建築材料

## 2. 特許請求の範囲

- 一般式  $R_F(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3$  (I) (式中  $R_F$  は  $C_{1-10}$  のペルフルオロアルキル基、n および m は 0 ~ 3 の整数、Y は  $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  (R は H または  $C_{1-10}$  のアルキル基)、X は  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $OCH_3^-$ 、 $OC_2H_5^-$ ) で表わされる含フッ素シラン化合物からなる漆水撥油剤で処理された漆水撥油処理建築材料。
- 第1請求項の漆水撥油剤で処理された漆水撥油性のセメント系目地材、ALC板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、スレート板、セメント系成形体、セメントモルタル、コンクリート下地およびこれらに塗布する塗料。
- 第1請求項の漆水撥油剤が 0.001~20重量% 付着している第2請求項の建築材料。

引き起こす。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記のような建築材料の劣化を引き起こす原因は何れも水が介在しており、多くの場合水を介して劣化が生ずる。従って建築材料に撥水性を付与すれば材料自体の成分を変更せずに、耐久性を要求される箇所に使用可能な材料を得ることができると。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は一般式  $R_F(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX$ , (I) [式中  $R_F$  は  $C_{1-12}$  のペルフルオロアルキル基、 $n$  および  $m$  は 0 ~ 3 の整数、 $Y$  は  $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR-$  ( $R$  は H または  $C_{1-12}$  のアルキル基)、 $X$  は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ ] で表わされる含フッ素シラン化合物からなる撥水撥油剤で処理された撥水撥油處理建築材料を提供する。

本発明において対象とする建築材料は、セメント系目地材、ALC板、スレート板、ケイ酸カルシウム板、スレート板、セメント系成形体、セメン

重量%好ましくは 0.1~10重量%の溶液で用いられる。含フッ素シランカップリング剤の濃度が 0.01重量%以下でも数回重ね塗りすることにより十分な撥水、撥油効果を得ることができる。20重量%以上であると塗りむらが生じたり、乾燥に長時間を必要とする。また吸水率の高い建築用材料例えば無機系材料に塗布する場合はより優れた吸水防止効果を付与するため、重ね塗りを繰返すのが好ましい。溶剤としてはハロゲン化炭化水素、アルコール、エーテル等の有機溶媒が好ましく、無水かまたは必要に応じてアミンまたは酸の水溶液を少量添加したものが使用される。ここで用いられるアミンは一级、二级および三级アミンのいずれでもよいが特に一级アミンが有効である。これらのアミンまたは酸の水溶液の中で、含フッ素シラン化合物のトリハロゲノシリル基またはトリアルコキシリル基が水によって加水分解されトリヒドロキシリル基を形成し材料の表面附近に存在する極性基（例えば水酸基、カルボキシリル基等）との間で水素結合もしくは脱水縮合して化学結合

トモタル、コンクリート下地およびこれらに塗膜を施した材料等多くの建築材料が含まれる。

本発明において撥水撥油剤の主剤をなす含フッ素シラン化合物は一般式(I)で表わされる化合物であり、好ましくは一般式  $C_F_1SiX$ , (II) (式中 R は H または  $C_{1-12}$  のアルキル基、X は  $Cl$ 、 $Br$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ ) で表わされる含フッ素シラン化合物である。一般式(II)で表わされる化合物は直鎖のスルホニル基と側鎖のアルキル基により、溶剤との相溶性が高く、建築材料に塗布した場合の塗布膜の均一性が高い。さらにパーカルオロアルキル基が均一に外表面に配向して優れた撥水性を示し、少量で水の浸透を防ぐ作用を有する。

本発明において、一般式(I)もしくは(II)で表わされる含フッ素シラン化合物の塗布量は 0.001 ~ 20重量%の範囲が好適である。0.001重量%以下であると撥水撥油性の効果が小さく、20重量%で効果が飽和し処理剤の無駄となる。

本発明に用いられる含フッ素シラン化合物は、通常溶剤で希釈して塗布する希釈濃度は 0.01~20

重量%好ましくは 0.1~10重量%の溶液で用いられる。含フッ素シランカップリング剤の濃度が 0.01重量%以下でも数回重ね塗りすることにより十分な撥水、撥油効果を得ることができる。20重量%以上であると塗りむらが生じたり、乾燥に長時間を必要とする。また吸水率の高い建築用材料例えば無機系材料に塗布する場合はより優れた吸水防止効果を付与するため、重ね塗りを繰返すのが好ましい。溶剤としてはハロゲン化炭化水素、アルコール、エーテル等の有機溶媒が好ましく、無水かまたは必要に応じてアミンまたは酸の水溶液を少量添加したものが使用される。ここで用いられるアミンは一级、二级および三级アミンのいずれでもよいが特に一级アミンが有効である。これらのアミンまたは酸の水溶液の中で、含フッ素シラン化合物のトリハロゲノシリル基またはトリアルコキシリル基が水によって加水分解されトリヒドロキシリル基を形成し材料の表面附近に存在する極性基（例えば水酸基、カルボキシリル基等）との間で水素結合もしくは脱水縮合して化学結合

を生じ強い吸着作用を示す。

本発明において含フッ素シラン化合物からなる撥水撥油剤による建築材料の処理方法は、含フッ素シラン化合物の溶液を材料の表面に塗布するかまたは溶液中に材料を浸漬した後乾燥することにより行なわれる。

〔発明の効果〕

本発明による含フッ素シラン化合物で表面処理された建築用材料は防カビ性、耐汚染性、耐水性、耐凍害性、耐白華性等に優れる。特にスルホニル基と側鎖にアルキル基をもった(II)式で表わされる含フッ素シラン化合物は優れた特性を發揮する。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を示す。

実施例 1

陶器タイル、磁器タイルの目地材としてセメント 100重量部、砂 300重量部、水 60重量部、メチルセルロース 0.2重量部を混練して、コンクリートブロック (30 × 30 × 5 cm) に 5mm の厚さでコテ塗りし、2週間湿空養生後含フッ素シラン化合物

$C_6F_{11}SO_2N(CH_3)(CH_2)_2Si(OCH_3)_2$  をエタノールで 5 % に希釈して塗布し乾燥して試験体とした。その試験体の下 5 cm を水に浸漬して温度 95 %、室温 35°C にてカビ、コケの発生を観察した。その結果 3 ヶ月を経過してもカビ、コケは発生しなかった。

## 比較例 1

実施例 1 で作成したセメント下地をシラン化合物として  $CH_3Si(OCH_3)_3$  をエタノールで 5 % に希釈して塗布し、乾燥後実施例 1 と同条件で、試験したところ 3 ヶ月後にカビを発生した。

## 実施例 2

アクリル系エマルション(大日本インキ工業(株)製 EC720)40重量部、酸化チタン25重量部、オレイン酸ナトリウム0.2重量部、メチルセルロース0.3重量部、水35重量部を混合してエマルション系塗料を作成し、この塗料を  $150 \times 50 \times 3$  mm のスレート板に塗布し、乾燥後含フッ素シラン化合物  $C_6F_{11}SO_2N(CH_3)(CH_2)_2Si(OCH_3)_2$  をエタノールで 0.1 % に希釈して 1 回塗布し試験体とした。

その試験体の表面、側面をシールして屋外曝露

量部、メチルセルロース0.4重量部、水50重量部、赤色酸化鉄1.0重量部を混合してシリカ系塗料を作成し、この塗料を  $150 \times 150 \times 3$  mm のスレート板に塗布し、乾燥後含フッ素シラン化合物  $C_6F_{11}SO_2N(CH_3)(CH_2)_2Si(OCH_3)_2$  をエタノールで 5 % に希釈して 1 回塗布して試験体とした。その試験体の裏面、側面をシールして下半分を水に浸漬して塗装面のふくれ、剥離等を観察した。その結果 3 ヶ月を経過しても塗膜にふくれ、剥離等の変化はなく、また境界面での汚れもほとんどなかった。

## 比較例 3

実施例 4 で作成した塗装面にシラン化合物として  $CH_3Si(OCH_3)_3$  をエタノールで 5 % に希釈して塗布し乾燥後実施例 4 と同条件で水に半分浸漬したところ 3 ヶ月後には水と境界面付近で剥離した。

## 実施例 5

ALC板( $150 \times 40 \times 40$  mm)を含フッ素シラン化合物

して塗装面のふくれ、剥離、汚れ等を観察した。その結果 1 ヶ年経過しても塗装面のふくれ、剥離、汚れ等の変化はみられなかった。

## 比較例 2

実施例 2 で作成した塗装面にシラン化合物として  $CH_3CONHC_6H_5Si(OCH_3)_2$  をエタノールで 5 % に希釈して塗布し、乾燥後、実施例 2 と同条件で 1 ヶ年屋外曝露を行ったところ塗装面のふくれ、剥離等はみられなかったが、著しく汚染されていた。

## 実施例 3

実施例 2 で作成した塗装面に  $C_6F_{11}-COO-CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$  で表わされる含フッ素シラン化合物をエタノールで 5 % に希釈し塗布し乾燥後、実施例 2 と同条件で 1 ヶ年屋外曝露を行ったところ塗装面のふくれ、剥離等はみられなかったが、わずかに汚染された程度であった。

## 実施例 4

コロイダルシリカ(日産化学(株)製スノーテックス C) 20重量部、酸化チタン10重量部、炭酸カルシウム20重量部、オレイン酸ナトリウム 0.2重

量部、メチルセルロース0.4重量部、水50重量部、赤色酸化鉄1.0重量部を混合してシリカ系塗料を作成し、この塗料を  $150 \times 150 \times 3$  mm のスレート板に塗布し、乾燥後含フッ素シラン化合物  $C_6F_{11}SO_2NH(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$  の 10 % エタノール溶液に全面浸漬し、含浸させた後乾燥して試験体とした。その試験体を水に全面浸漬して -20°C 2 時間、30°C 2 時間、1 日 2 サイクルで凍結融解試験を行ない試験体の割れ、欠け等を観察した。その結果 20 サイクルでは割れ、欠け等の変化はみられず、50 サイクルで一部欠けを生じた。

## 比較例 4

実施例 5 で用いた ALC 板を  $C_6F_{11}CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_2, Si(OCH_3)_2$  で表わされる含フッ素シラン化合物をエタノールで 10 % に希釈した液に浸漬し、含浸させた後、乾燥して実施例 5 と同条件で試験を行ったところ凍結融解 20 サイクルでは割れ欠け等の変化はみられなかったが 40 サイクルで一部亀裂を生じ、50 サイクルで破壊した。

## 比較例 5

実施例 5 で用いた ALC 板をシラン化合物  $C_6H_5Si(OCH_3)_2$  の 10 % エタノール溶液に全面浸漬し、実施例 5 と同じ試験を行なったところ、凍結

試験20サイクルで欠けを生じ、30サイクルで破壊した。

実施例 6

スレート板( $300 \times 300 \times 5\text{ mm}$ )に含フッ素シラン化合物 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OCl})_2$ の10%エタノール溶液を1回塗布し、乾燥後JISA6910に準じて透水試験を行った。その結果24時間経ても吸水量は0で変化がなかった。

比較例 6

実施例 6 で用いたものと同じスレート板について含フッ素シラン化合物による処理を行なわずに実施例 6 と同じ試験を行なったところ、1時間で吸水量が30ccを越えた。

実施例 7

セメント100重量部、砂200重量部、水40重量部を混練して $200 \times 100 \times 10\text{ mm}$ のセメント成形体を作製し、室温で1日養生後、含フッ素シラン化合物 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ の5%エタノール溶液を1回塗布し、乾燥後裏面側面をシールして温度5℃、湿度95%の条件で表面の自華現象に

ついて観察した結果1ヶ月を経過してもみられなかつた。

比較例 7

実施例 7 で作成したセメント成形体について含フッ素シラン化合物による処理をしないで実施例 7 と同一の試験を行なったところ、1週間後に表面が白くなり白華現象がみられた。

特許出願人 三菱金属株式会社

代理人 弁理士 松井政広 他1名